



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C09K 11/02, C04B 14/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 89/ 09250</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Oktober 1989 (05.10.89)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE89/00185</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 23. März 1989 (23.03.89)</p> <p>(31) Prioritätsaktenzeichen: P 38 09 937.3</p> <p>(32) Prioritätsdatum: 24. März 1988 (24.03.88)</p> <p>(33) Prioritätsland: DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SF-VOLLVERBUNDSTEIN-KOOPERATION GMBH [DE/DE]; Bremerhavener Heerstr. 14, D-2820 Bremen 77 (DE).</p> <p>(72) Erfinder;und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : CAMMENGA, Heiko, K. [DE/DE]; Johanniterstr. 7A, D-3300 Braunschweig (DE). BAUERECKER, Sigurd [DE/DE]; Westerberg 4, D-3305 Sickte (DE). LELING, Menno [DE/DE]; Dubberskamp 13, D-2820 Bremen 7 (DE).</p>		<p>(74) Anwälte: BOLTE, Erich; Meissner, Bolte & Partner, Hollerallee 73, (DE) usw.</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLUORESCENT OR PHOSPHORESCENT PIGMENTS COATED WITH GLASS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MIT EINEM GLAS UMMANTELTEN FLUORESZIERENDEN ODER PHOSPHORESZIERENDEN PIGMENTEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Fluorescent or phosphorescent pigments based on zinc sulphides, zinc and cadmium sulphides, and alkaline earth sulphides are coated with glass by mixing a finely comminuted glass exempt from heavy metals and having a melting or softening point less than 800°C with the powdered pigment in a ratio of 100:1 to 1:1, preferably 5:1 to 2:1, and then heating the mixture to a temperature at which the glass softens to such an extent that it surrounds the pigment. The mixture can be melted in blocks which are then size reduced to granular form. Mouldings which can be heated to the softening point can also be made from the mixture in paste form. The bodies consisting of pigments coated with glass or having a coating of pigments coated in glass, are embedded in a matrix and then applied as a coating to a substrate. For the manufacture of concrete stones, concrete mouldings or similar, cement and white, pure quartz gravel or quartz sand and/or quartz glass are used as the matrix. For the manufacture of concrete building components, the glass pigment-containing bodies are applied to an adhesive film coated with a retarder which is then placed in the mould. The matrix is then applied and the facing layer so formed is then filled with ordinary concrete. Other suitable matrices are thermosetting plastics, thermoplastics and elastomers. The glass bodies containing pigments can also be melted directly on to a substrate.</p>		

(57) Zusammenfassung Fluoreszierende oder phosphoreszierende Pigmente auf der Basis von Zinksulfiden, Zinkcadmiumsulfiden und Erdalkalisulfiden werden mit Glas ummantelt, indem ein schwermetallfreies Glas mit einer Schmelz- oder Erweichungstemperatur niedriger als 800°C in fein vermahlener Form mit dem pulverförmigen Pigment im Verhältnisbereich 100:1 bis 1:1, vorzugsweise 5:1 bis 2:1, vermischt und das Gemisch anschließend auf eine Temperatur aufgeheizt wird, bei der das Glas so weit erweicht, daß es das Pigment umschließt. Das Gemisch kann in Blöcken erschmolzen werden, die anschließend zu einem Granulat zerkleinert werden. Es lassen sich aus dem Gemisch in angeteigter Form auch Formkörper bilden, die dann ihrerseits auf die Erweichungstemperatur erwärmt werden. Die Körper, die aus mit Glas umschlossenen Pigmenten bestehen oder mit einem Auftrag aus mit Glas umschlossenen Pigmenten versehen sind, werden in eine Matrix eingebettet auf einen Träger als Überzug aufgetragen. Für die Herstellung von Betonsteinen, Betonformkörpern oder dergleichen wird als Matrix weißer Zement und weißer, reiner Quarzkies/-sand und/oder Quarzglas verwendet. Zur Herstellung von Betonbauteilen werden die die Pigmente einschließende Glaskörper auf eine mit einem Abbindeverzögerer beschichtete Haftfolie aufgebracht und damit in die Form eingelegt. Darauf wird dann die Matrix eingebracht, und die so gebildete Vorsatzschicht wird dann mit normalem Beton hinterfüllt. Als Matrix können auch Duroplaste, Thermoplaste oder Elastomere verwendet werden. Die die Pigmente einschließenden Glaskörper können auch direkt auf einen Träger aufgeschmolzen werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich	FR Frankreich	MR Mauritanien
AU Australien	GA Gabun	MW Malawi
BB Barbados	GB Vereinigtes Königreich	NL Niederlande
BE Belgien	HU Ungarn	NO Norwegen
BG Bulgarien	IT Italien	RO Rumänien
BJ Benin	JP Japan	SD Sudan
BR Brasilien	KP Demokratische Volksrepublik Korea	SE Schweden
CG Zentrale Afrikanische Republik	KR Republik Korea	SN Senegal
CF Kongo	LI Liechtenstein	SU Soviet Union
CH Schweiz	LK Sri Lanka	TD Tschad
CM Kamerun	LU Luxemburg	TG Togo
DE Deutschland, Bundesrepublik	MC Monaco	US Vereinigte Staaten von Amerika
DK Dänemark	MG Madagaskar	
FI Finnland	ML Mali	

- 1 Verfahren zur Herstellung von mit einem Glas ummantelten fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Pigmenten

Beschreibung

5

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von mit einem Glas ummantelten fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Pigmenten.

10

Leuchtpigmente mit fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Eigenschaften sollen durch die Ummantelung mit einem Glas gegen Vergrauung geschützt werden, der sie unter Gebrauchsbedingungen nach einiger Zeit beispielsweise durch
15 photochemische Reaktion unterliegen.

Es ist bekannt (DE-OS 28 47 509), die einzelnen Pigmentkristalle silikatisch nach einem Sol-Gel-Verfahren mit Glas zu ummanteln. Das Glasanteil beträgt dabei 0,1 bis
20 0,01 Massen-% der Pigmente. Die nach diesem Verfahren ummantelten Pigmentkörnchen fallen als feines Pulver an. Dieses Pigment vergraut unter Witterungseinfluß deutlich bereits nach ein bis zwei Wochen. Eine nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte Glasummantelung hat darüber hinaus
25 nur eine geringe mechanische Festigkeit, so daß sich aus diesem Grund die Verwendung der glasummantelten Pigmente für mechanisch beanspruchte nachleuchtende Überzüge beispielsweise auf Betonsteinen oder -platten, die auf Fahrbahnen verlegt werden, oder sonstige mechanisch bean-
30 spruchte nachleuchtende Flächen nicht geeignet ist.

Es sind weiter Leuchtfliessen bekannt, bei denen eine Schicht aus lumineszierenden Pigmenten durch eine transparente Glasur abgedeckt ist.

35

Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren der eingangs erwähnten Art, mit dem es möglich ist, eine Glasummantelung der Pigmente herzustellen, die das Pigment in hohem Maße

- 1 gegen Witterungseinflüsse schützt und eine hohe mechanische Festigkeit hat.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst durch die im
5 kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 herausgestellten Merkmale.

Zweckmäßige Ausgestaltungen des Verfahrens für die Herstellung und zweckmäßige Verfahren für die Anwendung solcher
10 cher glasummantelten Pigmente sind Gegenstand der Unteransprüche.

In der Zeichnung sind geformte Körper, die nach dem Verfahren gemäß der Erfindung hergestellt sind, sowie unter
15 Verwendung solcher geformter Körper hergestellte Gegenstände mit nachleuchtender Oberfläche dargestellt.

Fig. 1 zeigt verschiedenen Formen von nachleuchtenden Körpern, die aus mit Glas ummantelten Pigmenten
20 bestehen bzw. mit einem Überzug aus mit Glas ummantelten Pigmenten versehen sind,

Fig. 2 zeigt im Querschnitt einen Teil einer Betonplatte mit in die Oberfläche eingebetteten Formkörpern,
25

Fig. 3 zeigt im Schnitt in eine Vertiefung eines Bauelements eingelegte Formkörper mit nachleuchtenden Eigenschaften,

30 Fig. 4 zeigt ein Verkehrsschild mit einer Oberfläche, in die Formkörper mit nachleuchtenden Eigenschaften eingebettet sind,

Fig. 5 zeigt einen Ausschnitt aus der Oberfläche des Verkehrsschildes nach Fig. 4.
35

Als phosphoreszierende Pigmente sind anorganische Verbindungen, wie Zinksulfide, Zinkcadmiumsulfide, Erdalkalisul-

- 1 fide, gebräuchlich. Die Leuchtfähigkeit wird erst durch
den Einbau von kleinen Mengen an kristallgitterfremden Ionen (Aktivatoren) in das Kristallgitter des Grundmaterials gewährleistet. Diese Aktivatoren sind Schwermetalle (z. B.
5 Kupfer) oder seltene Erden und bestimmen die Farbe der ausgesendeten Strahlung mit.

Der gebräuchlichste grün nachleuchtende Pigment ist Zinksulfid ($\text{ZnS}:\text{Cu}$).

10

Weitere bekannte nachleuchtende Pigmente sind (ZnS,Cd)
 $\text{S}:\text{Cu}$, $\text{SrS}:\text{Bi}$, $\text{CaS}:\text{Bi}$, $\text{ZnS}:\text{Cu}$, $(\text{Sr},\text{Ca})\text{S}:\text{Bi}$, $\text{ZnS}:\text{Ag}$, (Zn,Cd)
 $\text{S}:\text{Ag}$.

- 15 Wesentlicher Gegenstand der Erfindung sind Körper mit derartigen Pigmenten, bei denen die Pigmente mit Glas ummantelt sind. Die Ummantelung erfolgt dabei durch Einschmelzen der Pigmente in ein schwermetallfreies Glas mit einer Erweichungstemperatur, die niedriger liegt als 800°C , da
20 bei bei etwa 800°C Pigmente der erwähnten Art zerstört werden. Das Glas muß von Schwermetallen frei sein, da die Oxide von Schwermetallen wie Pb, Fe, Co, Ni die Lumineszenzstrahlung der Pigmente absorbieren. Das Glas soll weiter im sichtbaren optischen Bereich und möglichst auch im
25 UV-Bereich transparent sein. Schließlich soll das Glas eine hohe Alkalibeständigkeit haben, insbesondere wenn die Körper in eine zementhaltige Matrix eingebettet werden sollen.

- 30 Gläser, die die genannten Voraussetzungen erfüllen, sind solche, die Kombinationen der folgenden Bestandteile aufweisen: SiO_2 , B_2O_3 , Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , Al_2O_3 , ZnO , F.

- Zweckmäßig ist ein Glas des Drei-Stoff-Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Das Glas kann dabei etwa 25 bis 30 Massen-% - vorzugsweise 26 Massen-% - Na_2O , 25 bis 30 Massen-% - vorzugsweise 26 Massen-% - B_2O_3 und 45 bis 50 Massen-% - vorzugsweise 46 Massen-% - SiO_2 enthalten.
- 35

- 1 Ein anderes Glas, das die oben genannten Voraussetzungen erfüllt, ist ein Glas des Drei-Stoff-Systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mit einem Zusatz von B_2O_3 zur Schmelztemperaturerniedrigung, und zwar mit 5 bis 10 Massen-% CaO , 5 bis 20 Massen-% Al_2O_3 , 40 bis 60 Massen-% SiO_2 und 5 bis 30 Massen-% B_2O_3 .

Das Glas wird für das Verfahren in fein vermahlener Form eingesetzt und zwar in einer Feinheit, wie sie für Emailfritten üblich ist, also mit einem Größenbereich von 10 bis 100 μm , vorzugsweise mit einer mittleren Größe von etwa 25 bis 35 μm . So können transparente Emailfritten verwendet werden, beispielsweise handelsübliche bleifreie Aluminium-Emailfritten ohne Trübungsmittel. Für die Herstellung von Emailfritten verwendete Gläser haben im allgemeinen eine niedrige Schmelztemperatur.

So sind beispielsweise die Fritten R1780, R1568, R1569 der Firma Reimbold & Strick, Köln, geeignet, trotz der bei diesen Emails nicht optimalen Transparenz. Als Glaslote können beispielsweise die Glaslote 8470 und G017 der Firma Schott Glaswerke, Mainz, verwendet werden.

Die für das Verfahren verwendeten lumineszierenden Pigmente haben im allgemeinen eine mittlere Korngröße von 40 bis 50 μm .

Zur Herstellung von Körpern mit fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Eigenschaften werden das fein vermahlene Glas und das pulverförmige Pigment im Verhältnis 100 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 5 : 1 bis 2 : 1 gemischt. Das Gemisch wird anschließend auf eine Temperatur aufgeheizt, bei der das Glas soweit erweicht, daß das Pigment vom Glas allseitig umschlossen wird. Das Glas soll bei der Endtemperatur eine Viskosität in der Größenordnung von 10 bis 10^5 dPas haben.

Bei einem Glas mit einer ungefähren Dichte von 2,3 und ei-

- 1 ner Dichte des Pigments von ungefähr 4 hat sich eine Viskosität von 4,5 bis 6,5 x 10⁵ dPas als zweckmäßig herausgestellt.
- 5 Die genannte Viskosität wird für die genannten Gläser bei einer Temperatur von 650 bis 750 °C erreicht. Bei Einhalten der Viskosität wird sichergestellt, daß das Pigment beim Erweichen des Glases im wesentlichen in der Verteilung in dem Glas verbleibt, in der es im Gemisch vorliegt.
- 10 Die gewünschte Viskosität kann durch übliche die Viskosität beeinflussende Zusätze wie Binde- oder Netzmittel eingestellt werden.
- 15 Um für die weiter unten zu beschreibenden Körper eine gute Haftung in silikatischen Baustoffen, beispielsweise in Betonmischungen, zu erreichen, kann dem Gemisch zusätzlich 5 bis 30 Massen-% weißer Quarzsand zugemischt werden mit einer Korngröße von etwa 100 bis 500 µm.
- 20 Körper aus von Glas umschlossenen lumineszierenden Pigmenten können als Granulat oder als geformte Körper hergestellt werden.
- 25 Zur Herstellung von Granulat wird das Gemisch aus fein vermahlenem Glas und Pigment ggf. unter Zusatz von Quarzsand beispielsweise in Tiegeln aufgeschmolzen. Der so gebildete Körper wird dann zerkleinert, wobei Granulat von unregelmäßiger Form entsteht, das eine Korngröße zwischen
- 30 0,1 und 20 mm haben kann. Da beim Zerkleinern der erschmolzenen Blöcke vielfach Bruchflächen zwischen der Glasmatrix und den darin eingebetteten Pigmenten auftreten, also ein Teil der Pigmente nach dem Zerkleinern des Glasblocks ungeschützt ist, wird das Granulat vorzugsweise
- 35 noch einmal auf Erweichungstemperatur aufgeheizt, beispielsweise in einem Durchlaufofen. Dabei schließt sich bei der überwiegenden Zahl der Bruchflächen, durch die die Pigmente freigelegt werden, die Glasummantelung. Soweit

- 1 das Granulat bei der weiteren Verarbeitung auf einen Träger aufgeschmolzen wird, beispielsweise zur Erzeugung einer nachleuchtenden Oberfläche auf Schildern oder dergleichen, kann auf eine erneute Aufheizung auf Erweichungstemperatur
5 verzichtet werden, da diese Erweichungstemperatur beim Aufschmelzen auf einen vorzugsweise metallischen Träger ohnehin wieder erreicht wird und dann Fehlstellen in der Ummantelung geschlossen werden.
- 10 Ein typisches Granulat Korn ist in Fig. 1a beispielsweise veranschaulicht. Wie hieraus ersichtlich, enthält dieses Korn 2 in die Glasmatrix eingebettet eine Vielzahl von Pigmentkörnern, die durch Punkte angedeutet sind, und soweit vorgesehen auch Quarzsandkörner, die in in Fig. 1a
15 nicht dargestellt sind.

Aus dem Gemisch können vor der Erwärmung auch Formkörper hergestellt werden.

- 20 Zur Verdichtung und Konsistenzverbesserung kann dem Gemisch ein Haftmittel und/oder Wasser zugegeben werden.

Zur Herstellung von Formkörpern wird das Glas- Pigmentpulver-Gemisch mit einer Flüssigkeit, insbesondere mit Wasser, aufgeschwemmt oder angeteigt. Die Flüssigkeit kann
25 rückstandslos verbrennende Bindemittel und/oder Netzmittel enthalten. Zur Herstellung von sich frei formenden Formkörpern wird eine Suspension hergestellt, die auf eine hydrophile Unterlage aufgetropft wird. Die Oberflächenspannung der dem Gemisch zugesetzten Flüssigkeit erzeugt dabei
30 eine Kugel- oder Halbkugelform, wie sie in Fig. 1b bzw. 1c dargestellt ist. Die Halbkugelform kann dabei durch das Eigengewicht der Suspension erzeugt werden. Durch Verdampfung oder Diffusion der Flüssigkeit in die Unterlage entstehen relativ feste Kugeln bzw. Halbkugeln, die z. B. im
35 Durchlaufofen aufgeschmolzen werden können. Auf diese Weise lassen sich Kugeln mit Durchmessern zwischen etwa 0,1 und 20 mm herstellen, wie sie in Fig. 1b und 1c darge-

1 stellt sind.

Formkörper lassen sich auch durch Formpressen herstellen, beispielsweise in bekannten Tablettenpressen. Auch hier
5 wird das Glas-Pigmentpulver-Gemisch mit einem Bindemittel und ggf. mit einem Netzmittel vermischt und auf eine für das Tablettieren geeignete Konsistenz eingestellt. Die Tablettierung ermöglicht eine kostengünstige Massenherstellung. Die Formkörper können dabei linsenförmig, wie in
10 Fig. 1d dargestellt, oder aber auch zylindrisch bzw. mit einem Polyedergrundriß, wie einem Sechs- oder Achteck, hergestellt werden. Mit der Tablettierung lassen sich wirtschaftlich Formkörper in der Größe von 1 bis 50 mm herstellen.

15 Wie bereits oben erwähnt, kann zur Erhöhung der Haftung in silikatischen Bindemitteln dem Gemisch Quarzsand zugefügt werden. Ein Formkörper entsprechend Fig. 1e mit einem solchen Quarzsand-Zusatz 3 ist schematisch in Fig. 1f dargestellt.
20

Die Lumineszenzstrahlung der Pigmente nimmt von der freiliegenden Oberfläche aus gesehen in die Tiefe schnell ab, und zwar auch dadurch, daß tiefer liegende Pigmente im
25 Schatten von darüber liegenden Pigmenten liegen. Für viele Anwendungsfälle, insbesondere im Straßenbau oder dergleichen, wird von den Glas-Pigment-Körpern in Form von Granulat oder auch geformten Körpern eine hohe Festigkeit verlangt. Dies erfordert in vielen Fällen ein gewisses Mindestvolumen. Damit wird aber nur ein geringer Teil des
30 eingesetzten Pigmentes aktiv genutzt.

Um zu einer höheren Ausnutzung des Pigmentzusatzes zu kommen, kann das Glas-Pigment-Gemisch auch in relativ dünner
35 Schicht auf einen Grundkörper aufgeschmolzen werden. Als Grundkörper können hierbei beispielsweise Quarzkies, aber auch vorgeformte Körper aus Glas oder Keramik verwendet werden. Das Glas-Pigment-Gemisch wird hierbei wie eine

ERSATZBLATT

1 Emaillefritte in einer Flüssigkeit aufgeschwemmt, wobei
zusätzlich noch rückstandslos verbrennende Bindemittel
und/oder Netzmittel hinzugefügt werden können. Die Suspen-
sion wird dann auf die Grundkörper aufgetragen, und das
5 Glas in der Deckschicht wird dann beispielsweise im Durch-
laufofen aufgeschmolzen.

Versuche haben gezeigt, daß beim Auftragen solcher Schich-
ten in Dicken bis 1 mm auf Quarzkies und Kugeln aus Glas
10 und Ton gute Ergebnisse bezüglich Glashaftung und thermi-
schem Ausdehnungsverhalten erreichbar sind. Die Glas-Pig-
ment-Schicht kann dabei den Träger allseitig umschließen,
aber auch einseitig aufgebracht sein, wie in Fig. 1g dar-
gestellt. Auf ein Substrat 4, das ein hartgebrannter Kera-
15 mikformkörper sein kann, ist hier eine Glas-Pigment-
Schicht 6 aufgeschmolzen.

Glas-Pigment-Körper, wie sie vorstehend beschrieben sind,
können beispielsweise zur Erzeugung nachleuchtender Ober-
20 flächen im Hoch- und Tiefbau eingesetzt werden. Hierbei
können die Glas-Pigment-Körper in eine Matrix mit einem
silikatischen Binder eingebettet werden, wobei als silika-
tischer Binder vorzugsweise Zement benutzt werden wird.
Als Binder sind aber auch Kalk und Gips verwendbar. Die
25 Matrix selbst sollte dabei ein möglichst hohes Reflexions-
vermögen haben. Bevorzugt ist hierbei als Binder weißer
Zement mit Füllstoffen aus Quarzsand bzw. Quarzglas.

Mischungen aus Weißzement, Quarzsand und Glas-Pigment-
30 Körpern in Form von gebrochenem Granulat und/oder Kugeln
lassen sich als Vorsatzschichten bei Betonfertigbauteilen
oder als Putze verwenden, die auf die zu markierenden Flä-
chen aufgetragen werden. Die wirksamen Oberflächen der
Glas-Pigment-Körper sind nach dem Erhärten der Matrix so
35 vollständig wie möglich zu reinigen, damit ein ungehinder-
ter Lichteintritt und Austritt der Lumineszenzstrahlung
gewährleistet ist.

- 1 Im folgenden wird die Zusammensetzung von Betonvorsatzschichten bzw. Putzen mit nachleuchtenden Eigenschaften beispielhaft angegeben.
- 5 Zur Herstellung des Granulats wurden 10 Massenanteile bleioxisfreies Glaslot Nr. 8470 der Firma Schott Glaswerke, Mainz, in Pulverform, Körnungsstufe K3 (99 % < 60 µm, 50 % < 10 µm) mit einer Schmelztemperatur von ca. 680 °C mit 3 Massenanteilen eines lumineszierenden Pigments der
- 10 chemischen Zusammensetzung ZnS:Cu mit einer Korngröße von etwa 40 µm gemischt und bei der Schmelztemperatur des Glaslotes aufgeschmolzen. Der so erzeugte Glasblock wurde zerkleinert, und es wurde die Kornfraktion 4 bis 6 mm abgesiebt.
- 15 Es wurde in gleicher Weise Granulat hergestellt, bei dem als Glas ein Emailglas R 1780 der Firma Reimbold & Strick, Köln, verwendet wurde.
- 20 13 Massenanteile des so erzeugten Granulats mit einer Korngröße von 4 bis 6 mm wurden jeweils gemischt mit
- a) 20 Massenanteilen weißem Zement als Bindemittel,
 - b) 90 Massenanteilen weißem reinen Quarzkies/-sand als
 - 25 Füllstoff und
 - c) 8 Massenanteilen Wasser.

- Die Mischung wurde als Vorsatzschicht in eine Form eingebracht und mit üblichem Beton hinterfüllt.
- 30 Mit Betonplatten mit Vorsatzschichten gemäß den Beispielen wurden Vergleichsversuche mit Betonplatten, die entsprechend der DE-OS 14 71 345 mit direkter Einbettung eines lumineszierenden Pigmentes in den Beton im Massenverhältnis
- 35 Kies : Pigment von ungefähr 5 : 1 hergestellt waren - Vergleichsprobe -, durchgeführt.

In konzentrierter Salzsäure bei zusätzlicher Wärmezufuhr

- 1 lösten sich die Vergleichsproben nach kurzer Zeit weitge-
hend auf. Sie verloren ihre Nachleuchteigenschaften völ-
lig, weil sich das Pigment unter Freiwerden von Schwefel-
wasserstoff zersetzte. Dagegen blieben die Glas-Pigment-
5 Körper der Proben mit den erfindungsgemäß in Glas einge-
betteten Pigmenten bezüglich Form- und Nachleuchteigen-
schaften vollständig erhalten.

- Auch unter weniger drastischen Bedingungen wurde beobach-
10 tet, daß frei in Beton eingebettete lumineszierende Pig-
mente auf Zinksulfidbasis durch Säuren zerstört werden.
Zudem tritt bei gleichzeitiger Einwirkung von UV-Strahlung
und Luftfeuchtigkeit eine Vergrauung ein. Proben gleicher
Masse mit unterschiedlichen Pigmentanteilen wurden unter
15 intensiver UV-Bestrahlung (UV-Lampe im Abstand von 5 bis
10 cm) drei Stunden lang mit 3 %iger Schwefelsäure be-
tropft. Bei allen Proben wurde eine leichte Materialabtra-
gung beobachtet; bei den Vergleichsproben trat eine leich-
te Vergrauung auf. Die erfindungsgemäßen Proben blieben
20 hinsichtlich ihrer Nachleuchteigenschaften unverändert.

- Bei einem weiteren Versuch wurden Proben auf einem Dach
zwei Monate lang natürlichen Witterungseinflüssen ausge-
setzt. Es konnte keine Beeinträchtigung der Oberfläche
25 festgestellt werden. Die Nachleuchtintensität der dem Ver-
such unterworfenen Vergleichsproben war gegenüber Ver-
gleichsproben, die in einem trockenen Raum aufbewahrt wur-
den, deutlich geringer. Dieses Verblassen wird auf die na-
türliche UV-Strahlung bei gleichzeitiger Einwirkung von
30 Feuchtigkeit zurückgeführt. Bei den erfindungsgemäßen Pro-
ben wurde bei den dem Versuch unterworfenen Proben gegen-
über den in einem trockenen Raum aufbewahrten Proben keine
Veränderung der Nachleuchtintensität festgestellt.

- 35 Die Anbringung von phosphoreszierenden Oberflächen und/
oder Bauteilen ist bei folgenden Objekten bzw. an folgen-
den Standorten besonders vorteilhaft: in schwach beleuch-
teten Ortschaften, an Landstraßen, an Bordsteinen, Flughä-

1 fen, Landebahnen, Türmen, Schornsteinen und dergleichen.

Insbesondere für den Straßenbau lassen sich mit den Glas-Pigment-Körpern Steine oder Platten mit nachleuchtenden
5 Oberflächen herstellen. Hierbei wird, wie oben bei den Beispielen angegeben, zunächst eine Vorsatzschicht mit Glas-Pigment-Körpern in die Form eingefüllt und anschließend die Form mit Beton aufgefüllt. Die an der Oberfläche liegenden Glas-Pigment-Körper sind auch hier anschließend
10 zu reinigen.

Für die Herstellung von Betonplatten oder Betonsteinen können die oben beschriebenen Formkörper außer in Granulatform auch als Kugeln sowie in Form von Linsen, Zylindern oder Platten verwendet werden, wie sie oben unter Bezug auf Fig. 1b bis 1g beschrieben sind. Solche Formkörper
15 können dabei auf einer Haftfolie vorgeordnet werden, die mit einem Abbindeverzögerer beschichtet ist. Diese Haftfolie mit den daran anhaftenden Formkörpern wird dann in die Form eingelegt, auf die Formkörper wird dann die alkaliarme Matrixmischung aus weißem Zement, Quarzkies und Wasser für die Vorsatzschicht aufgebracht und die Form anschließend mit Beton aufgefüllt.
20

25 Nach Härten des Betons wird die Haftfolie abgezogen, und es kann dann der aufgrund des Abbindeverzögerers nicht erhärtete Teil der Vorsatzschicht abgewaschen und damit die Oberfläche der Glas-Pigment-Formkörper gereinigt werden.

30 Ein Querschnitt durch eine Betonplatte, die in der beschriebenen Weise hergestellt ist, ist in Fig. 2 dargestellt. Die Glas-Pigment-Formkörper 8, die hier gemäß Fig. 1e oder vorzugsweise gemäß Fig. 1f mit Quarzsandzusatz ausgebildet sind, sind in der alkaliarmen Vorsatzschicht 10 eingebettet, die auf der tragenden Betonschicht
35 12 aufruhrt.

Beton ist in der Regel alkalisch und hat einen pH-Wert von

1 über 10. Damit ist die Gefahr eines Laugeneingriffs auf
das Glas gegeben, bei dem alkalische Lösungen das SiO_4 -
Netzwerk aufspalten, so daß das Glas insgesamt in Lösung
geht. Neben der Verwendung eines laugenbeständigen Glases
5 als Gegenmaßnahme sollte auf eine möglichst geringe Alka-
lizität des Bindemittels in dem Teil der Matrix des Betons
geachtet werden, der unmittelbar Berührung mit den Glas-
Pigment-Körpern hat, beispielsweise durch Verwendung eines
Spezialzements mit niedrigem Alkaligehalt oder durch Zu-
10 satzstoffe, wie z. B. Phonolithe, in der Matrixmischung
für die Vorsatzschicht.

Die Glas-Pigment-Formkörper können auch, wie in Fig. 2
links angedeutet, mit einem Keramikformkörper 14 als Trä-
15 ger ausgebildet sein, der mit einer Glas-Pigment-Schicht
versehen ist, wie in Fig. 1g dargestellt und oben be-
schrieben. Auch Quarzsteine, die mit einer Glas-Pigment-
Schicht ggf. mit einem Quarzsandzusatz überfangen sind,
können verwendet werden.

20 Glas-Pigment-Körper lassen sich auch nachträglich in stark
mechanisch beanspruchte Baukörper einsetzen. Diese Baukör-
per können dabei entsprechend vorgeformt sein, beispiels-
weise durch Vorsehen einer vertieften Aufnahme für solche
25 Körper. Solche Aufnahmen können aber auch nachträglich
eingefräst werden. Als Beispiel hierfür seien Bahnsteig-
kanten oder Fahrbahnmarkierungen genannt.

Eine Ausführungsmöglichkeit ist in Fig. 3 dargestellt. In
30 einem Baukörper 16, beispielsweise einer Bahnsteigkante,
ist eine Vertiefung 18 vorgesehen. In diese ist hier eine
Schicht von linsenförmigen Glas-Pigment-Körpern 20 einge-
legt. Diese Körper 20 können wiederum in einer Matrix 22
mit einem silikatischen Binder eingelegt sein. Auch eine
35 Matrix mit einem Kunststoffbinder, beispielsweise einem
Epoxidharz als Binder, wäre denkbar. Die Glas-Pigment-
Körper können auch in einer Elastomerschicht, vorzugsweise
einer Chlor-Kautschuk-Schicht, gebunden sein.

1 Grundsätzlich kommen für die Einbettung der Glas-Pigment-
Körper neben silikatischen Bindemitteln als Bindemittel
Thermo- bzw. Duroplaste sowie Elastomere in Frage, bei-
spielsweise Polyäthylen, Polyvinylchlorid, Polyamide, Po-
5 lyurethane, Polystyrol, Polyester, Epoxidharze, Silikone,
Silikon-Kautschuk sowie Natur- und Sythesekautschuk. Die
Bindemittel können auch hier mit Füllstoffen versehen
sein. Hierbei sollte auf eine möglichst hohe Transparenz
des Binders und der Füllstoffe geachtet werden.

10 Mit den erwähnten Thermo- bzw. Duroplasten sowie Elastome-
ren lassen sich Glas-Pigment-Körper auf beliebige Oberflä-
chen auftragen. So ist beispielsweise eine nachleuchtende
Beschichtung von Verkehrsschildern möglich. Aber auch ein-
15 zeln nachleuchtende Markierungspunkte, beispielsweise auf
Türschildern zur Schlüssellochmarkierung, sind möglich.

Die Glas-Pigment-Körper können aber auch durch Erwärmen
auf die Erweichungstemperatur ohne Matrix auf einen metal-
20 lischen Träger aufgeschmolzen werden.

Bei Verkehrsschildern, wie sie beispielsweise in Fig. 4
dargestellt sind, werden vielfach lichtreflektierende
Schichten in Form von sehr kleinen Glaskugeln 24 aufgetra-
25 gen, wie in Fig. 5 dargestellt. Wenn auf das Schild solche
Reflexionskörper (Glaskugeln 24) in Verbindung mit insbe-
sondere kugelförmigen Glas-Pigment-Körpern 26 aufgetragen
werden, erhalten solche Schilder neben der Reflexionsei-
genschaft auch nachleuchtende Eigenschaften.

30

35

- 1 Verfahren zur Herstellung von mit einem Glas ummantelten fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Pigmenten

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von mit einem Glas ummantelten fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Pigmenten, dadurch gekennzeichnet, daß ein
 10 schwermetallfreies Glas mit einer Schmelz- oder Erweichungstemperatur niedriger als 800 °C in fein vermahlener Form mit pulverförmigem Pigment im Verhältnisbereich 100 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 5 : 1 bis 2 : 1, vermischt und das Gemisch anschließend auf eine Temperatur aufge-
 15 heizt wird, bei der das Glas soweit erweicht, daß das Pigment vom Glas umschlossen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch ein die Erweichungstemperatur herabsetzendes
 20 Flußmittel zugefügt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch feinkörniger Quarzsand zugefügt wird.

- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Glas verwendet wird, daß als Bestandteile Kombinationen der folgende Bestandteile aufweist:

30	SiO ₂	20 - 70 Massen-%
	B ₂ O ₃	5 - 35 Massen-%
	Li ₂ O und/oder Na ₂ O und/oder K ₂ O	15 - 35 Massen-%
	CaO	0 - 10 Massen-%
	Al ₂ O ₃	0 - 20 Massen-%
35	ZnO	0 - 5 Massen-%
	F	0 - 2 Massen-%

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Glas des Drei-Stoff-Systems Na₂O-B₂O₃-SiO₂ verwendet wird.

- 1 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Glas mit etwa 25 bis 30 Massen-% Na_2O , 25 bis 30 Massen-% B_2O_3 und 45 bis 50 Massen-% SiO_2 verwendet wird.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Glas mit etwa 27 Massen-% Na_2O , 27 Massen-% B_2O_3 und 46 Massen-% SiO_2 verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
10 ein Glas des Drei-Stoff-Systems CaO (5 bis 10 Massen-%), Al_2O_3 (5 bis 20 Massen-%), SiO_2 (40 bis 60 Massen-%) mit einem Zusatz von B_2O_3 (5 bis 30 Massen-%) zur Schmelztemperaturerniedrigung verwendet wird.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Glas eine bleifreie transparente Aluminium-Emailfritte verwendet wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
20 dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch in Blöcken erschmolzen wird, die zu einem Granulat zerkleinert werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Glasgranulat eine Korngröße von etwa 0,1 bis 20 mm
25 aufweist.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat auf die Erweichungstemperatur des Glases wiedererhitzt wird.
30
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch mit einer Flüssigkeit angeteigt und aus dem angeteigten Gemisch Formkörper gebildet werden und daß die Formkörper auf die Erweichungstemperatur erwärmt werden.
35
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß kugelförmige Pellets gebildet werden.

- 1 15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet,
daß plattenförmige Körper gebildet werden.
- 5 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
gekennzeichnet, daß das Gemisch mit einem flüssigen Haft-
oder Bindemittel abgeteigt und auf Tragkörper aufgetragen
und die Tragkörper mit dem darauf aufgetragenen Gemisch
zum Erschmelzen des Glases erwärmt werden.
- 10 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
gekennzeichnet, daß das Gemisch auf einem metallischen
Träger aufgetragen und darauf aufgeschmolzen wird.
- 15 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet,
daß Granulat oder Kugeln von mit Glas umschlossenen Pig-
menten auf einer metallischen Oberfläche aufgebracht und
darauf aufgeschmolzen werden.
- 20 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch
gekennzeichnet, daß die Körper, die aus mit Glas umschlos-
senen Pigmenten bestehen oder mit einem Auftrag aus mit
Glas umschlossenen Pigmenten versehen sind, in eine Matrix
eingebettet auf einen Träger als Überzug aufgetragen wer-
den.
- 25 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet,
daß die Matrix Zement, Gips oder Kalk als Bindemittel ent-
hält.
- 30 21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet,
daß die Matrix weißen Zement und weißen, reinen Quarzkies/
-sand und/oder Quarzglas enthält.
- 35 22. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet,
daß zur Herstellung von Betonbauteilen das Granulat bzw.
die Körper in eine Form eingelegt und mit einer dünnen
Schicht aus einer Mischung aus weißem Zement und weißem,
reinen Quarzkies/-sand und/oder Quarzglas hinterfüllt wer-

1 den und daß die Form mit Beton aufgefüllt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet,
daß plattenförmige Formkörper auf eine mit einem Abbinde-
5 verzögerer beschichtete Haftfolie aufgebracht und damit in
die Form eingelegt werden.

24. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet,
daß das Granulat bzw. die Formkörper in einen Mörtel ein-
10 gemischt werden, dessen Bindemittel einen hohen Weißegrad
hat.

25. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet,
daß als Matrix Duroplaste, Thermoplaste oder Elastomere
15 verwendet werden.

20

25

30

35

ERSATZBLATT

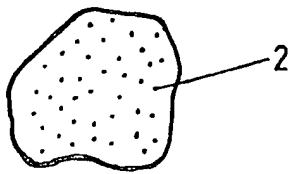


Fig. 1a

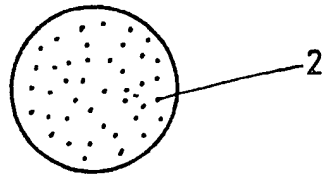


Fig. 1b

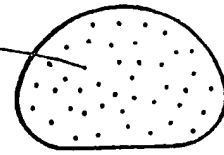


Fig. 1c

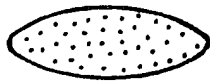


Fig. 1d

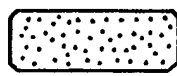


Fig. 1e

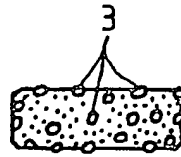


Fig. 1f

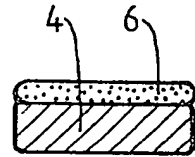


Fig. 1g

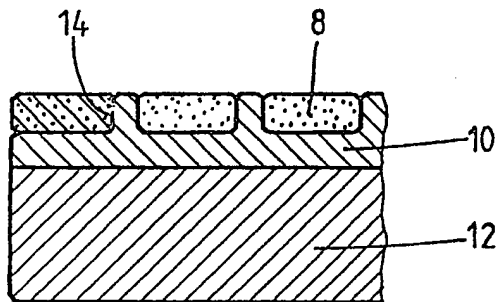


Fig. 2

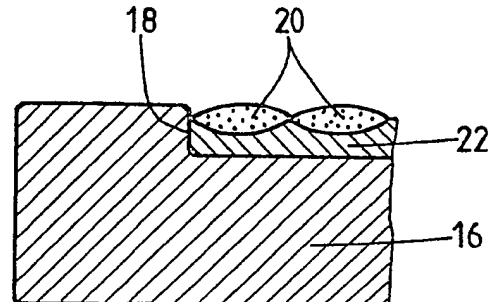


Fig. 3

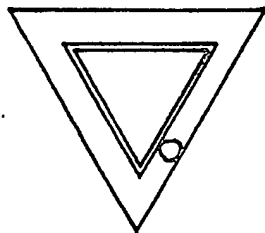


Fig. 5

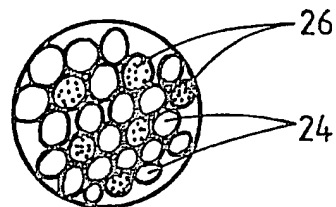


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 89/00185

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="margin-top: 10px;">Int. Cl.⁴ C 09 K 11/02, C 04 B 14/00</div>											
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 25%; padding: 5px;">Classification System</td> <td style="padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int. Cl.⁴</td> <td style="padding: 5px;">C 09 K 11/00, C 04 B 14/00</td> </tr> </table> <div style="margin-top: 10px; text-align: center; font-size: small;"> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸ </div>			Classification System	Classification Symbols	Int. Cl. ⁴	C 09 K 11/00, C 04 B 14/00					
Classification System	Classification Symbols										
Int. Cl. ⁴	C 09 K 11/00, C 04 B 14/00										
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category [*]</th> <th style="width: 60%; padding: 5px;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 30%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 4473634 (R.E. DODDS et al.) 25 September 1984, see the whole document --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,4,13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, A, 2747509 (RIEDEL-DE HAEN) 26 April 1979, see claims 1-6 cited in the application -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,4-9,13, 25</td> </tr> </table>			Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	A	US, A, 4473634 (R.E. DODDS et al.) 25 September 1984, see the whole document --	1,4,13	A	DE, A, 2747509 (RIEDEL-DE HAEN) 26 April 1979, see claims 1-6 cited in the application -----	1,4-9,13, 25
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³									
A	US, A, 4473634 (R.E. DODDS et al.) 25 September 1984, see the whole document --	1,4,13									
A	DE, A, 2747509 (RIEDEL-DE HAEN) 26 April 1979, see claims 1-6 cited in the application -----	1,4-9,13, 25									
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p> </div> </div>											
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search <div style="margin-top: 5px;">5 July 1989 (05.07.89)</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report <div style="margin-top: 5px;">21 July 1989 (21.07.89)</div> </td> </tr> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> International Searching Authority <div style="margin-top: 5px;">European Patent Office</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search <div style="margin-top: 5px;">5 July 1989 (05.07.89)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="margin-top: 5px;">21 July 1989 (21.07.89)</div>	International Searching Authority <div style="margin-top: 5px;">European Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer					
Date of the Actual Completion of the International Search <div style="margin-top: 5px;">5 July 1989 (05.07.89)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="margin-top: 5px;">21 July 1989 (21.07.89)</div>										
International Searching Authority <div style="margin-top: 5px;">European Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer										

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

DE 8900185
SA 27504

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 17/07/89
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4473634	25-09-84	None	
DE-A- 2747509	26-04-79	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 89/00185

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4. C 09 K 11/02, C 04 B 14/00											
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">Recherchierter Mindestprüfstoff⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 25%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int. Cl. 4</td> <td style="padding: 5px;">C 09 K 11/00, C 04 B 14/00</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸</div>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int. Cl. 4	C 09 K 11/00, C 04 B 14/00					
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole										
Int. Cl. 4	C 09 K 11/00, C 04 B 14/00										
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art*</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr. ¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 4473634 (R.E. DODDS et al.) 25. September 1984, siehe das ganze Dokument --</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1, 4, 13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, A, 2747509 (RIEDEL-DE HAEN) 26. April 1979, siehe Ansprüche 1-6 in der Anmeldung erwähnt -----</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">1, 4-9, 13, 25</td> </tr> </tbody> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	A	US, A, 4473634 (R.E. DODDS et al.) 25. September 1984, siehe das ganze Dokument --	1, 4, 13	A	DE, A, 2747509 (RIEDEL-DE HAEN) 26. April 1979, siehe Ansprüche 1-6 in der Anmeldung erwähnt -----	1, 4-9, 13, 25
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³									
A	US, A, 4473634 (R.E. DODDS et al.) 25. September 1984, siehe das ganze Dokument --	1, 4, 13									
A	DE, A, 2747509 (RIEDEL-DE HAEN) 26. April 1979, siehe Ansprüche 1-6 in der Anmeldung erwähnt -----	1, 4-9, 13, 25									
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>											
IV. BESCHEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 5. Juli 1989</td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 21. Juli 1989</td> </tr> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt</td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten P.C.G. VAN DER PUTTEN</td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 5. Juli 1989	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 21. Juli 1989	Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten P.C.G. VAN DER PUTTEN					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 5. Juli 1989	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 21. Juli 1989										
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten P.C.G. VAN DER PUTTEN										

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

DE 8900185
SA 27504

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 17/07/89
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4473634	25-09-84	Keine	
DE-A- 2747509	26-04-79	Keine	

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82